

**Die Deutung der exothermen Reaktion des Kaolinites
als „Reaktion des aktiven Zustandes“**

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades

bei der Philosophischen Fakultät

der Universität Marburg

vorgelegt von

F. FREUND

aus

Wetzlar

Marburg 1959



Als Dissertation angenommen: 22. 7. 1959

Berichterstatter: Professor Dr. H. G. F. WINKLER

Mitberichterstatter: Professor Dr. H. KAUTSKY

Tag der mündlichen Prüfung: 29. 7. 1959

Die Deutung der exothermen Reaktion des Kaolinit als „Reaktion des aktiven Zustandes“

Von F. Freund



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554030_0039

Inhalt:

Von den bisher vorgeschlagenen Deutungsmöglichkeiten der exothermen Reaktion des Tonminerals Kaolinit zwischen 950 und 1000° C vermag keine eine befriedigende Erklärung aller Eigenschaften des Kaolinites in jenem Temperaturbereich zu geben.

Eigene Messungen des Dehnungs-Schwindungsverhaltens und der Änderung des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur wiesen einen völlig neuen Weg zur Deutung des exothermen Effekts des Kaolinites zwischen 950 und 1000° C.

Der Metakaolinit wird als sog. „Metaphase“ aufgefaßt, d. h. als eine nichtdichtgepackte Aufeinanderfolge der entwässerten Schichtpakete, die sich in einem als „labiles Gleichgewicht“ beschriebenen

Zustand befinden. In dem Temperaturbereich zwischen 950 und 1000° C stürzt dieses „labile Raumgerüst“ zusammen und bewirkt den scharfen exothermen Effekt. Der Vorgang des Gerüstzusammensturzes stellt einen neuen, bisher noch nicht untersuchten Reaktionstyp dar (Reaktion des aktiven Zustandes). Voraussetzung dafür ist, daß die betreffende Substanz als sog. „Metaphase“ vorliegt und somit die für den „aktiven Zustand“ typische, eigentümliche Reaktionsfähigkeit aufweist.

Es wird ein Weg aufgezeigt, wie man den Energieinhalt der exothermen Reaktion theoretisch berechnen kann. Bezüglich des entstehenden Reaktionsproduktes kommt man zu einer mit den neuesten Untersuchungen von G. W. Brindley und M. Nakahira (1959) gut übereinstimmenden Vorstellung.

An explanation for the exothermal reaction of kaolinite as a “reaction of the active state”

Contents:

Of the possible interpretations so far put forward for the exothermal reaction of the clay mineral kaolinite between 950 and 1000° C, none is able to give a satisfactory explanation of all the properties of kaolinite in this temperature range.

The author's own measurements of expansion-shrinkage behaviour and of the change in electrical resistance as functions of temperature opened up a completely new way of explaining the exothermal effect of kaolinite between 950 and 1000° C.

The meta-kaolinite is considered as a so-called “metaphase” i.e. as a non densely packed series of dehydrated layer groups, which

are in a condition of “labile equilibrium”. In the temperature range 950–1000° C this “labile skeleton” collapses and thereby causes the sharp exothermal effect. This process of structure collapse is a new type of reaction (reaction of the active state) which has not yet been investigated. For a substance to give such reactions which are typical of an active state it must be present in the so-called “metaphase”.

A method for the calculation of the energy of the exothermal reaction is described. With regards to the reaction product there is good agreement with the latest investigations of G. W. Brindley und M. Nakahira (1959).

La réaction exothermique de la kaolinite interprétée comme étant une «réaction à l'état actif»

Résumé:

Aucune des interprétations proposées jusqu'à présent pour la réaction exothermique du minéral argileux kaolinite entre 950 et 1000° C ne permet de fournir une explication satisfaisante pour l'ensemble des propriétés de la kaolinite dans tous les domaines de températures.

Nos propres mesures de la dilatation et du retrait, de même que de la variation de la résistance électrique en fonction de la température ont montré une voie toute nouvelle pour l'interprétation de l'effet exothermique de la kaolinite entre 950 et 1000° C.

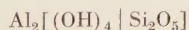
La métakaolinite est considérée comme étant une «métaphase», c'est-à-dire un assemblage non compact de paquets successifs de couches déshydratées qui se trouvent dans un état d'équilibre in-

stable». Dans l'intervalle de températures compris entre 950 et 1000° C, cette «structure spatiale instable» s'effondre en provoquant le brusque effet exothermique. Le phénomène de l'effondrement de la structure constitue un type nouveau de réaction (réaction à l'état actif), qui n'a pas encore été étudié jusqu'à présent. Il ne peut se produire que si la substance en question existe à l'état de «métaphase» et possède par conséquent l'aptitude particulière à réagir qui caractérise «l'état actif».

L'auteur indique le moyen de calculer théoriquement la capacité énergétique de la réaction exothermique. En ce qui concerne le produit de réaction, on aboutit à un résultat qui concorde bien avec celui des récentes recherches de G. W. Brindley et M. Nakahira (1959).

1. Die thermischen Reaktionen des Kaolinites

Der Kaolinit gehört in die Gruppe der Schicht- oder Phyllosilikate. Man kann sich die Struktur des Kaolinites aufgebaut denken aus einer Schicht von 2-dimensional vernetzten SiO_4 -Tetraedern, die über die Tetraederspitzen mit einer ebenfalls 2-dimensionalen Schicht aus $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaedern verknüpft ist. $\frac{2}{3}$ der OH-Gruppen der einen Seite der Oktaederschicht durch die Sauerstoffionen der Tetraederspitzen ersetzt. Die Formel des Kaolinites lautet



Beim Erhitzen von Kaolinit tritt bekanntlich in dem Temperaturbereich von 400 bis 600° C ein starker Gewichtsverlust ein, der den Austritt des Hydroxylwassers anzeigt. Die entwässerte Form des Kaolinites wird Metakaolinit genannt.

Die DTA-Kurve eines gut kristallisierten Kaolinites zeigt Bild 1, F. Vaughan (1958), H. D. Glass (1954). Die nach unten gehenden Ausschläge zeigen endotherme Reaktionen an, die nach oben gehenden exotherme Reaktionen. Die Abspaltung der OH-Gruppen aus dem Kristallgitter des Kaolinites stellt eine endotherme Reaktion dar. Sie bewirkt den in Bild 1 oben zwischen etwa 400 und 600° C auftretenden großen endothermen Ausschlag. Oberhalb 600° C liegt der Kaolinit als Metakaolinit vor. In diesem Bereich zeigt die DTA-Kurve einen waagerechten Verlauf. Dann folgt bei etwa 900° C ein schwacher endothermer Ausschlag, der aber nach Angaben von R. E. Grim und W. F. Bradley (1948), Grim (1947), Glass (1954) und R. C. Mackenzie (1957) nur in den DTA-Kurven mancher

gutkristallisierter Kaolinitproben auftritt. Es schließt sich der sehr auffallende große exotherme Effekt zwischen 950 und 1000° C an, der hier besonders besprochen werden soll.

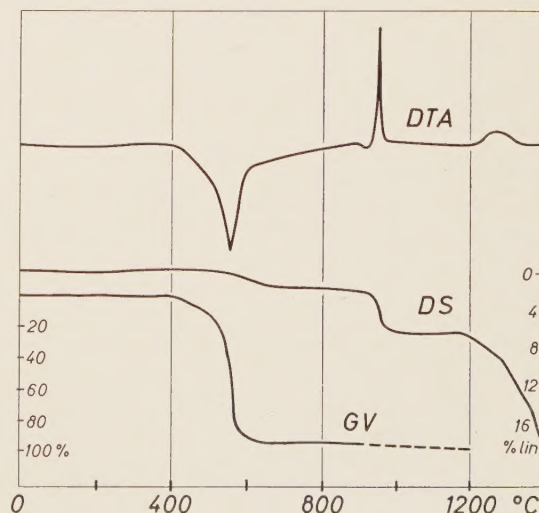


Bild 1. Die thermischen Reaktionen des Kaolinites. Vergleich von DTA-Kurve (nach Vaughan, ergänzt nach Glass), DS-Kurve (Freund) und von GV (Gew.-Verlust)-Kurve (nach Mackenzie).

2. Bisherige Vorschläge zur Deutung der exothermen Reaktion des Kaolinitis

Umfangreiche Arbeiten über den exothermen Effekt erschienen schon frühzeitig von R. Rieke (1911), I. M. Knote (1910), J. W. Mellor und A. S. Holdcroft (1910, 1911) und anderen Autoren. Insgesamt sind seit den ersten grundlegenden Arbeiten von H. Le Chatelier (1887) und von W. C. Roberts-Austen (1891) sehr zahlreiche Veröffentlichungen über die thermischen Reaktionen des Kaolinitis erschienen. Eine ausführliche Literaturzusammenstellung findet sich bei H. Lehmann (1953), Mackenzie (1957) sowie bei W. J. Smithers und Y. Chiang (1957).

Bei der Deutung der exothermen Reaktion des Kaolinitis zwischen 950 und 1000° C gingen alle Autoren, die sich bisher mit dieser Frage eingehend beschäftigt haben, von der Vorstellung aus, daß die Bildung kristalliner Phasen für das Auftreten dieser Reaktion verantwortlich zu machen sei. Es ist dabei keinesfalls übersehen worden, daß die charakteristischen Merkmale dieser Reaktion — große Intensität, enger Temperaturbereich des Reaktionsablaufes, anomale Abhängigkeit der Reaktionstemperatur von verschiedenen Faktoren — nur schwer mit den Erfahrungen in Einklang zu bringen sind, die bei den Untersuchungen von Reaktionen in silikatischen Systemen gesammelt worden waren. Dennoch ist es nicht möglich gewesen, eine allgemein als gültig anerkannte Erklärung des exothermen Effekts des Kaolinitis zu finden. Um die auftretenden Schwierigkeiten zu überbrücken, wurden für die exotherme Reaktion des Kaolinitis zwischen 950 und 1000° C Reaktionsmechanismen angenommen, die nicht ohne Widerspruch sind.

Es soll im folgenden Abschnitt ein kurzer Überblick über die in der Literatur vorgeschlagenen Deutungsmöglichkeiten für die exotherme Reaktion des Kaolinitis gegeben werden.

3. Die Bildung von γ - Al_2O_3 bei der exothermen Reaktion

R. H. Insley und R. H. Ewell (1935) vertreten die Ansicht, daß der exotherme Effekt des Kaolinitis zwischen 950 und 1000° C auf einer plötzlich einsetzenden γ - Al_2O_3 -Bildung beruht. Da sich im reinen System das γ - Al_2O_3 schon bei Temperaturen bildet, die weit unterhalb der des exothermen Effekts des Kaolinitis liegen (F. Asselmeyer [1948], M. I. Jellinek und I. Fankuchen [1949], H. C. Stumpf, A. S. Russell, J. W. Newcome und C. M. Tucker [1950], R. Tertian [1950], J. H. De Boer und G. M. M. Houben [1952], Y.-L. Chang [1957a] und De Boer [1958]), glauben Insley und Ewell (1935) annehmen zu müssen, daß durch die innige Vermischung von Al_2O_3 mit SiO_2 eine Verzögerung der γ - Al_2O_3 -Bildung eintritt. Bei etwa 950° C soll dann die γ - Al_2O_3 -Kristallisation plötzlich einsetzen und den scharfen exothermen Effekt verursachen. Dem steht die Tatsache entgegen, daß im reinen System die γ - Al_2O_3 -Bildung von einem sehr verwachsenen, kaum meßbaren exothermen Effekt begleitet ist (R. S. Jagitsch [1936], Chang [1957a]).

Die Autoren sprechen von einer „Schutzwirkung“ des SiO_2 auf das Al_2O_3 . Sie nehmen an, daß die γ - Al_2O_3 -Bildung, die normalerweise bei tieferen Temperaturen und recht langsam vor sich geht, bei Temperaturen um 950° C wegen der zuerst verzögernden und dann plötzlich auslösenden Wirkung des SiO_2 von einem meßbaren exothermen Effekt begleitet ist.

Der Begriff der „Schutzwirkung“ taucht auch in einem anderen Zusammenhang auf. Nach Angaben von F. W. Clarke (1895), W. J. Vernadsky (1923), H. Salmann (1933), Insley und Ewell (1935) und J. F. Hyslop (1944) besteht eine Wechselwirkung zwischen SiO_2 und Al_2O_3 derart, daß die Al_2O_3 -Komponente der Tonminerale die SiO_2 -Komponente vor dem chemischen Angriff heißer Sodalösung schützt. Wenn die Al_2O_3 -Komponente jedoch durch Perchlorsäure herausgelöst ist, geht bei Behandlung mit heißer Sodalösung auch die übriggebliebene SiO_2 -Komponente in Lösung.

Während Insley und Ewell (1935) nur die γ - Al_2O_3 -Bildung für den exothermen Effekt des Kaolinitis verantwortlich machen und eine Silikatbildung bei dieser Temperatur für nicht entscheidend halten, neigen E. B. Colegrave und G. R. Rigby (1952) mehr zu der Auffassung, daß die γ - Al_2O_3 -Bildung und die Silikatbildung in engem Zusammenhang stehen. Sie stützen sich auf Untersuchungen der thermischen Reaktionen in den Systemen Cr_2O_3 - SiO_2 (H. B. Weiser und W. O. Milligan und G. A. Mills [1948]) und Fe_3O_4 - SiO_2 (W. Geilmann, W. Klemm und K. Meisel [1932]) sowie auf die Beobachtung, daß die γ - Al_2O_3 -Linien der Röntgendiagramme in dem Maße verschwinden, wie die Mullitlinien stärker werden. Sie glauben daher, daß das γ - Al_2O_3 eine Zwischenstufe zur Mullitbildung darstellt, halten aber an der Meinung fest, daß die

Wärmetönung des exothermen Effekts in der Hauptsache von der plötzlichen γ - Al_2O_3 -Kristallisation herrührt. Die gleiche Auffassung vertreten zahlreiche andere Autoren (F. J. Zvanut und L. J. Wood [1937], L. Tschischwili, W. Büssem und W. Weyl [1939], W. Eitel und H. Kedesdy [1943], H. M. Richardson und F. G. Wilde [1952], A. M. Kalinina und E. A. Porai-Koshits [1957] und Chang [1957b]).

4. Bildung von Mullitkeimen bei der exothermen Reaktion

Glass (1954) hält es nicht für wahrscheinlich, daß die Bildung von γ - Al_2O_3 einen so intensiven und scharfen Effekt hervorrufen kann. Er neigt eher zu der von J. E. Comeforo, R. B. Fischer und W. F. Bradley (1948) angegebenen Deutungsmöglichkeit für die exotherme Reaktion des Kaolinitis als Keimbildungsreaktion.

In der Literatur hat sich hierfür der Ausdruck „Theory of nucleation“ eingeführt. Demnach soll die Intensität und Schärfe des exothermen Effekts durch eine plötzliche Bildung sehr vieler Mullitkeime erklärbar sein, die jedoch bis zu einer Temperatur von 1100 oder 1150° C röntgenographisch noch nicht nachgewiesen werden können. Erst oberhalb 1150 bis 1200° C sollen sie in merklichem Maße zu wachsen beginnen und somit röntgenographisch erfassbar werden. Aus diesem Grunde postuliert Glass (1954) „zwei Mullitgenerationen“. Die erste, nicht nachgewiesene Generation nennt er „Keimgeneration“. Von Vaughan (1958) wurde im Hinblick auf die ungewöhnlich große Intensität des exothermen Effekts vorgeschlagen, eine gleichzeitige Bildung von γ - Al_2O_3 und Mullitkeimen anzunehmen.

Die Deutung des exothermen Effekts des Kaolinitis zwischen 950 und 1000° C als Keimbildungsreaktion ist jedoch von einem nicht zu übersehenden Widerspruch begleitet, denn es ist bekannt, daß zur Anlage eines Keimes zuerst ein gewisser Energiebetrag verbraucht wird, bevor durch das Kristallwachstum Energie frei werden kann. Wir müssen zwischen Keimbildungsarbeit und Kristallisationswärme unterscheiden (siehe M. Vollmer [1939], I. N. Stranski und R. Kaischew [1955]). Trotz dieses Widerspruchs haben zahlreiche Autoren eine im allgemeinen positive Haltung gegenüber der „theory of nucleation“ eingenommen (C. J. W. Baker, D. A. Holdridge und H. M. Richardson [1951], W. D. Johns [1952, 1953], G. W. Brindley und K. Hunter [1955], J. Wiegmann und C. H. Horte [1956] u. a.).

5. Andere Vorschläge zur Deutung der exothermen Reaktion

Erwähnenswert sind noch einige Versuche, die exotherme Reaktion des Kaolinitis durch Annahme anderer Reaktionsmechanismen zu erklären. So diskutiert R. Norin (1944) die Bildung von α - Al_2O_3 , Korund.

Andere Autoren greifen die in den Jahren von 1920 bis 1930 vorherrschende These wieder auf, nach der eine intermediäre, röntgenographisch nicht nachweisbare Sillimanitbildung aus den Reaktionsprodukten des entwässerten Kaolinitis wahrscheinlicher ist als eine Mullitkeimbildung (Salmann [1933], W. De Keyser [1940], Wiegmann und Horte [1956]). Aber auch dieser Ansicht ist von verschiedenen Seiten widersprochen worden. Auf Grund von Infrarot-Untersuchungen kamen J. Wiegmann, C. H. Horte und M. Sucker (1958) zu dem Resultat, daß das Reaktionsprodukt des exothermen Effekts des Kaolinitis nicht Sillimanit, wie sie in einer früheren Arbeit vermutet hatten (1956), sondern eher Mullit sei. V. Stubičan (1959) dagegen weist darauf hin, daß sich auf Grund der Infrarot-Untersuchungen weder eine Entscheidung für Sillimanit noch für Mullit treffen lasse, sondern daß die Ergebnisse eher gegen die Bildung sowohl von Sillimanit als auch von Mullit sprechen.

In neuesten Arbeiten von G. W. Brindley und M. Nakahira (1958) und (1959) schließlich wird das Reaktionsprodukt des exothermen Effekts des Kaolinitis als Al-Si-Spinell aufgefaßt. Wir werden später noch ausführlich auf diesen Punkt eingehen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die bei der exothermen Reaktion des Kaolinitis zwischen 950 und 1000° C freiwerdende Energie bisher als Kristallisationswärme gedeutet worden ist, wobei nach den am meisten geäußerten Ansichten hauptsächlich folgende Phasenneubildungen in Frage kommen sollen:

1. γ - Al_2O_3 als alleiniges Reaktionsprodukt
2. γ - Al_2O_3 als Zwischenstufe zur Mullitbildung

3. Mullitkeime
 4. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Mullitkeime
 5. Al-Si-Spinell.
6. Experimentelle Ergebnisse der Untersuchungen des exothermen Effekts des Kaolinitis

Bei der Literatur-Diskussion sind wir nicht im einzelnen auf die experimentellen Beobachtungsdaten eingegangen, die die verschiedenen Autoren in ihren Arbeiten zur Stützung ihrer Thesen anführen. Dies wird im folgenden Abschnitt nachgeholt, wobei sich herausstellen wird, daß nahezu alle charakteristischen Merkmale der exothermen Reaktion des Kaolinitis zwischen 950 und 1000°C mit der Vorstellung, daß Phaseneubildungen sie verursachen, nur schlecht erklärbar sind.

6.1 Intensität der exothermen Reaktion

Ein sehr auffallendes Merkmal des exothermen Effekts zwischen 950 und 1000°C ist, wie Bild 1 oben zeigt, die große Intensität des DTA-Ausschlages. Die Literatur-Angaben für die Intensität der exothermen Reaktion schwanken zwischen 20 und 58 cal/g [Vaughan (1958)]. Messungen von H. W. van der Maarel (1956) ergaben Werte zwischen 23 und 43 cal/g je nach Kristallisationsgrad der untersuchten Kaolinitproben. Demgegenüber steht die viel geringere Intensität des exothermen Ausschlags oberhalb 1200°C; dieser Ausschlag beruht, wie Glass (1954) und R. R. West (1958) mit Sicherheit nachgewiesen haben, tatsächlich auf der Bildung von Mullitkristallen. Glass nennt sie die „zweite Mullitgeneration“. Der Energieinhalt dieses Effekts beträgt nach Vaughan (1958) etwa 8 cal/g, andere Autoren geben etwas höhere Werte, bis etwa 14 cal/g, an, wobei jedoch möglicherweise die durch zusätzliche Cristobalitbildung freiwerdende Kristallisationswärme in dem Wert mit einbegriffen ist [B. S. Shvetsov und Kh. O. Gevorkyan (1942)].

Wenn man einerseits mit Bestimmtheit weiß, daß im Temperaturbereich von 1200 bis 1400°C etwa 40% Mullit auskristallisieren und einen exothermen Effekt von nur etwa 10 cal/g verursachen, dann ist andererseits nicht einzusehen, wie die Bildung einer nicht nachweisbaren Menge an kleinsten Mullitkristallen oder -keimen zwischen 950 und 1000°C einen um den Faktor 2 bis 5 größeren exothermen Ausschlag bewirken kann.

6.2 Form und Lage des DTA-Ausschlages der exothermen Reaktion

Fast noch auffallender als die große Intensität des exothermen Effekts des Kaolinitis zwischen 950 und 1000°C ist die Form des DTA-Ausschlages. Die Fußbreite erstreckt sich oft nur über etwa 15 bis 20°C. In bestimmten Fällen tritt eine Verbreiterung bis zu einer Fußbreite von 50 bis 60°C auf. Das Maximum der Reaktion liegt meist bei etwa 980°C, es kann sich aber je nach Kristallisationsgrad der untersuchten Probe bis auf 1000°C nach oben bzw. bis auf 960°C nach unten verschieben [Mackenzie (1957)]. Wenn daher der Ausdruck benutzt wird, „die exotherme Reaktion zwischen 950 und 1000°C“, so soll damit der Streubereich abgegrenzt werden, innerhalb dessen der an sich meist nur 15 bis 20°C breite Effekt auftreten kann.

6.3 Abhängigkeit der Intensität und der Reaktionstemperatur des exothermen Effekts vom Kristallisationsgrad

Intensität und Fußbreite des exothermen Effekts hängen in starkem Maße von dem Kristallisationsgrad und dem Reinheitsgrad der untersuchten Kaolinitprobe ab. Die größte Intensität und geringste Fußbreite des exothermen Effekts ergeben solche Kaolinitproben, die den höchsten Kristallisationsgrad und den höchsten Reinheitsgrad aufweisen. Die Tatsache, daß schlecht kristallisierte Kaolinite exotherme Effekte von geringerer Intensität und größerer Fußbreite liefern, wird in fast allen Arbeiten hervorgehoben [R. W. Grimshaw, E. Heaton und A. L. Roberts (1945) und A. R. Carthew (1955)].

Johns (1953) verknüpft die Annahme, daß eine Mullitkeimbildung den exothermen Effekt verursacht, mit der Beobachtung, daß die Intensität der Reaktion mit geringer werdendem Kristallisationsgrad des Kaolinitis abnimmt. Er glaubt, einen Zusammenhang zwischen der Zahl der Baufehler der Kaolinitstruktur und der Zahl der bildbaren Mullitkeime zu sehen. Danach sollen sich in einem stark gestörten Kaolinit weniger Mullitkeime bilden können als in einem gut kristallisierten.

6.4 Abhängigkeit der Intensität und der Reaktionstemperatur des exothermen Effekts von Fremdbeimengungen

Ebenso wie durch geringeren Kristallisationsgrad wird die Intensität des exothermen Effekts des Kaolinitis auch durch Zusatz von Fremdbeimengungen und Verunreinigungen vermindert. R. M. Gruver, E. C. Henry und H. Hey (1949) haben den Einfluß von Verunreinigungen eingehend untersucht. In Bild 2 sind ihre experimentellen Werte graphisch aufgetragen. Es zeigt sich, daß durch den Na_2CO_3 -Zusatz sowohl der endotherme als auch der exotherme Ausschlag in der Intensität herabgesetzt wird, letzterer in besonders starkem Maße. Bei dem exothermen Effekt geht gleichzeitig mit der Intensitätsminderung eine erhebliche Verbrei-

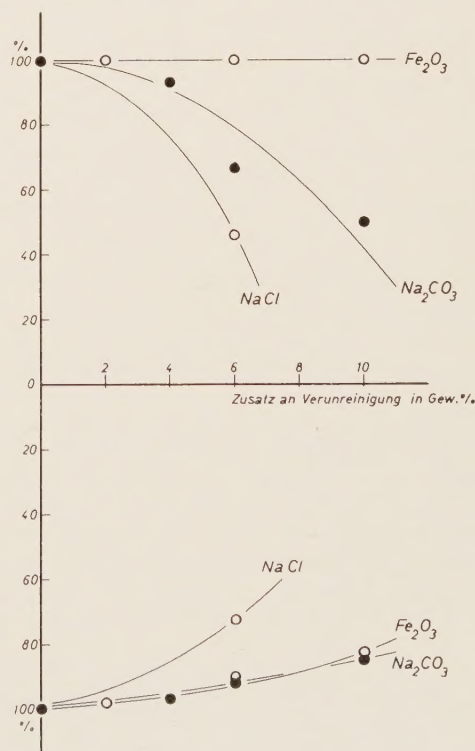


Bild 2. Verringerung der Intensität des endothermen und des exothermen Effekts des Kaolinitis durch Zusatz von Verunreinigung nach Gruver, Henry und Hey.

terung des Ausschlages einher, während bemerkenswerter Weise die Lage des Maximums unverändert bleibt. Auf diesen Punkt werden wir noch im folgenden eingehend zu sprechen kommen.

Nach Colegrave und Rigby (1952) kann der exotherme Ausschlag des Kaolinites durch einen Zusatz von etwa 2% B_2O_3 völlig zum Verschwinden gebracht werden. Nach Beljankin — zitiert bei K. S. Jewstropjew und N. A. Toropow (1958) — soll bei Tschassow-Jar ein K_2O -haltiger Kaolinit vorkommen, der keinen exothermen Effekt zwischen 950 und 1000° C aufweist. Er wird in der russischen Literatur als Monothermit bezeichnet.

Die Intensität des exothermen Effekts des Kaolinites zwischen 950 und 1000° C wird, wie wir gesehen haben, durch Zusatz von Fremd Beimengungen und Verunreinigungen erheblich herabgesetzt. Einen besonders starken Einfluß haben die Substanzen, die mit SiO_2 niedrig-schmelzende Verbindungen eingehen, die sog. Flußmittel. Die Reaktionstemperatur des exothermen Effekts bleibt bei Zusatz von Flußmitteln jedoch unverändert. Nach Untersuchungen von Glass (1954) zeigt nun aber der zweite exotherme Effekt oberhalb 1200° C ein völlig anderes, geradezu entgegengesetztes Verhalten. Dort bewirkt der gleiche Zusatz an Flußmitteln,

1. daß der vorher sehr breite Effekt wesentlich schmaler und schärfer wird, ohne jedoch merklich an Intensität einzubüßen,
2. daß die Temperatur des Maximums um einen erheblichen Betrag, etwa 50° C, erniedrigt wird.

Die Schärfe des exothermen Effekts oberhalb 1200° C erreicht jedoch keinesfalls die desjenigen zwischen 950 und 1000° C.

Vergleichen wir die Wirkung, die ein Flußmittelzusatz auf die beiden exothermen Effekte des Kaolinites ausübt, so erhalten wir folgendes Bild:

Ein Zusatz an Flußmittel bewirkt bei dem exothermen Effekt:

zwischen 950 und 1000° C	bzw.	oberhalb 1200° C
keine Verlagerung nach tieferen Temperaturen		erhebliche Verlagerung nach tieferen Temperaturen
starke Verminderung der Intensität		keine Verminderung der Intensität
Verbreiterung des DTA-Ausschlages		Verschmälerung des DTA-Ausschlages

Diese Gegenüberstellung verdeutlicht in eindringlicher Weise, daß grundsätzliche Unterschiede zwischen dem exothermen Effekt des Kaolinites zwischen 950 und 1000° C und dem zwischen 1200 und 1400° C bestehen.

Die Wirkung des Flußmittelzusatzes auf die Form, Lage und Intensität des zweiten exothermen Effekts oberhalb 1200° C entspricht durchaus den Erwartungen. Dadurch, daß der Flußmittelzusatz eine Erhöhung der Ionenbeweglichkeit bewirkt, ist es verständlich, daß die Reaktion beschleunigt und nach tieferen Temperaturen verlagert wird. Die Intensität der Reaktion dagegen bleibt mit oder ohne Flußmittelzusatz etwa die gleiche.

Beide exothermen Reaktionen scheinen daher auf zwei verschiedenen, völlig andersartigen Vorgängen zu beruhen. Man darf annehmen, daß zwar der exotherme Effekt oberhalb 1200° C richtig als Folge eines Kristallisationsvorgangs gedeutet worden ist, der exotherme Effekt zwischen 950 und 1000° C dagegen nicht.

6.5 Abhängigkeit der Intensität und der Reaktionstemperatur des exothermen Effekts vom Wasserdampfpartialdruck

Bei der Deutung der exothermen Reaktion des Kaolinites zwischen 950 und 1000° C muß noch folgende Beobachtung berücksichtigt werden: R. L. Stone (1952) konnte eine deutliche Abhängigkeit der Reaktionstemperatur von dem Wasserdampfpartialdruck nachweisen und zwar in dem Sinne, daß eine Erhöhung des Wasserdampfpartialdruckes eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur zur Folge hat.

In Bild 3 sind die Ergebnisse von Stone (1952) graphisch aufgetragen. Aus dem Diagramm geht hervor, daß eine Erhöhung des Wasserdampfpartialdruckes von 1,5 auf etwa 6,5 Atm. den Beginn der exothermen Reaktion des Kaolinites um etwa 30 bis 40° C, das Maximum der Reaktion um etwa 20° C nach tieferen Temperaturen verlagert.

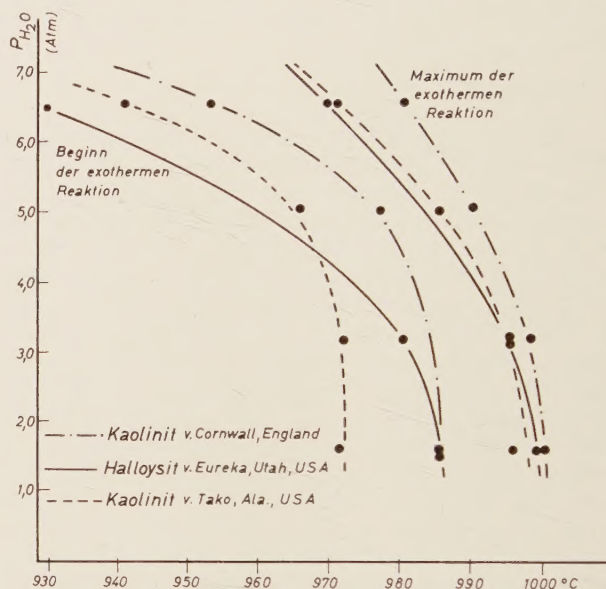


Bild 3. Abhängigkeit der Lage der exothermen Reaktion vom Wasserdampfpartialdruck nach Stone.

Chang (1957 b) beobachtete ergänzend, daß die exotherme Reaktion des Kaolinites im Vakuum nach höheren Temperaturen hin verschoben wird.

Ein völlig anderes Verhalten gegenüber einer Änderung des Wasserdampfpartialdruckes zeigt die große endotherme Reaktion zwischen 400 und 600° C. Ihre Reaktionstemperatur wird entsprechend der Gibbs-van't Hoff'schen Gleichung durch Erhöhung des Wasserdampfpartialdruckes nach höheren Temperaturen verschoben. Während das Verhalten des endothermen Effekts in vollem Einklang mit der Theorie der Gleichgewichtsreaktionen steht, scheint das Verhalten der exothermen Reaktion gegenüber einer Änderung des Wasserdampfpartialdruckes zunächst völlig unverständlich. Wir werden jedoch sehen, daß auch dieses scheinbar anomale Verhalten des Kaolinites zwischen 950 und 1000° C sich gut in das Bild einordnet, welches im folgenden Kapitel von dem Reaktionsmechanismus der exothermen Reaktion des Kaolinites entwickelt wird.

7. Metakaolinit

Um den Reaktionsmechanismus der exothermen Reaktion des Kaolinites zwischen 950 und 1000° C aufklären zu können, müssen wir uns zuerst mit dem inneren Aufbau des Metakaolinites beschäftigen. Eingangs wurde darauf hingewiesen, daß zwischen 400 und

600° C die OH-Gruppen abgespalten werden. Je zwei benachbarte OH-Gruppen kombinieren bei dieser Temperatur miteinander unter Bildung eines H_2O -Moleküls, welches aus dem Kristallgitter herausdiffundiert. Eines der beiden Sauerstoffionen der OH-Gruppen bleibt zurück und schlägt eine Brücke zwischen den beiden Kationen, in diesem Falle Al, an die die OH-Gruppen gebunden waren. Möglicherweise werden die von R. E. Newnham und G. W. Brindley (1956) und (1957) für den Dickit und von Brindley und Nakahira (1958) für den Kaolinit nachgewiesenen Verspannungen und Verzerrungen des Tetraedernetzes durch die OH-Abspaltung erhöht, der Zusammenhalt der SiO_4 -Tetraederschicht bleibt jedoch gewahrt. Dies geht aus den neuesten Untersuchungen von Brindley und Nakahira (1959) hervor, wodurch frühere Untersuchungen anderer Autoren bestätigt wurden.

7.1 Sprunghafte Änderung des Volumens zwischen 950 und 1000° C

Wenn nun aber durch die Abspaltung der OH-Gruppen der Zusammenhalt der Schichtpakete in der Schichtebene nicht zerstört wird, so ist im folgenden die Frage zu klären, wie sich bei der Entwässerung der Abstand der Schichten senkrecht zur Schichtebene verändert.

Theoretisch erwartet man einen Gewichtsverlust des Kaolinites von 13,95 %; die vorliegenden experimentellen Werte von R. Rieke und L. Mauve (1942) stimmen gut mit dem theoretischen Wert überein. Der nicht-entwässerte Kaolinit hat eine Dichte von 2,60 g/cm³. 13,95 Gew.-% H_2O der Dichte 1,0 g/cm³ entsprechen 22,4 Vol.-% bezogen auf das Volumen des ursprünglichen Kaolinitkristalls. Unter der Annahme, daß kein Gitterzusammensturz während der Entwässerung eintritt, müßte die Dichte des entwässerten Kaolinites auf 2,24 g/cm³ sinken. Unter der Annahme, daß das Gitter bei der Entwässerung vollständig zusammenstürzt, würde man rechnerisch eine Dichte von rund 2,8 g/cm³ erwarten.

Brindley und Nakahira (1959) berechnen aus der Dichtezunahme des Kaolinites während der Entwässerung eine Verkürzung des c_0 -Abstandes von 7,15 Å, im ursprünglichen Kaolinitgitter auf 6,3 Å im entwässerten Gitter. Sie stützen sich dabei auf Dichtemessungen von Rieke und Mauve (1942), die jedoch aus später noch ersichtlichen Gründen keine richtigen Werte liefern konnten. Für die Dichtemessungen ist es von ausschlaggebender Bedeutung, wie rein die Untersuchungssubstanz ist und wie lange sie auf die entsprechende Temperatur erhitzt worden ist. F. W. Meier (1940), der eine andere — kürzere — Erhitzungsdauer für seine Proben wählte, gibt für den auf verschiedene Temperaturen erhitzten Metakaolinit niedrigere Dichten an als Rieke und Mauve (1942). Aus seinen Meßergebnissen geht klarer als aus denen von Rieke und Mauve (1942) hervor, daß die Dichte des Metakaolinites relativ gering ist, daß aber bei 950° C, also bei der Temperatur des exothermen Effekts, eine erhebliche Dichtezunahme zu verzeichnen ist.

Eigene Dehnungs-Schwindungs-Messungen — abgekürzt DS — zeigen deutlich, daß im Temperaturbereich von beginnender Entwässerung bis zu einer Temperatur von etwa 950° C hinauf keine nennenswerte Volumenabnahme zu beobachten ist. Erst bei 950° C tritt eine deutliche Volumenschwindung, die man als sprunghaft bezeichnen muß, ein. Mit anderen Worten: der entwässerte Kaolinit hat eine relativ geringe Dichte von etwa 2,2 bis 2,4 g/cm³, die sich bei 950° C plötzlich erhöht. Die DS-Kurve des Kaolinites ist in Bild 1 (Mitte) zusammen mit der GV-Kurve (unten) dargestellt.

Die DS-Messungen wurden an möglichst dicht gepreßten Zylindern von 6,4 mm ϕ und 8,0 mm Länge aus Schnaitenbacher Kaolin durchgeführt. Durch die Anwendung eines kon-

stanten Anpreßdruckes von etwa 8,5 kg/cm² wurde erreicht, daß die Volumenänderungen eines jeden Einzelkristalles auch in einer Volumenänderung des Gesamtpreßlings deutlich werden konnte. In Bild 1 (Mitte) sind die Längenänderungen des Probekörpers in Richtung des Anpreßdruckes aufgetragen; quer dazu trat ebenfalls eine Kontraktion auf, die jedoch nicht genauso scharf in Erscheinung tritt, da sich störende Packungseffekte überlagern. Die Registrierung geschah photographisch in einem Leitz-Erhitzungsmikroskop mit Spezialofen zur Messung des Druckerweichungsverhaltens, F. Freund (1960).

7.2 Sprunghafte Erniedrigung des elektrischen Widerstandes

Bei der gleichen Temperatur, bei der einerseits der exotherme Effekt und andererseits die plötzliche Volumenkontraktion zu verzeichnen sind, tritt auch eine sprunghafte Erniedrigung des spezifischen Wechselstromwiderstandes von $6,0 \cdot 10^5$ auf $4,0 \cdot 10^5$ Ohm · cm auf. Bild 4 bringt diese Meßergebnisse in der üblichen Darstellungsweise, wobei der Logarithmus der Leitfähigkeit gegen den reziproken Wert der Temperatur aufgetragen ist. Man erkennt deutlich, daß bei etwa 980° C plötzlich die Leitfähigkeit steigt und die Kurve ihre Richtung ändert.

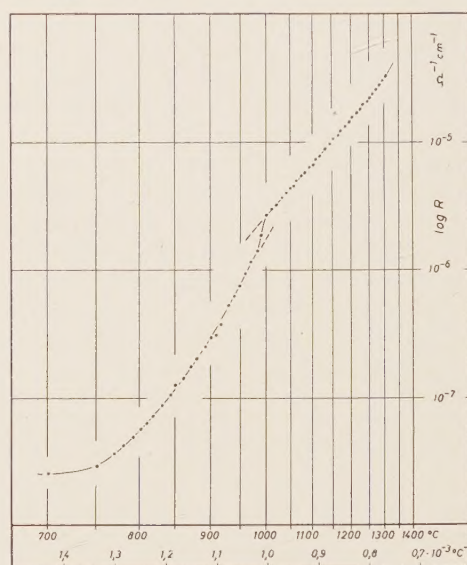


Bild 4. Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit des Kaolinites.

Der Wechselstromwiderstand des Kaolins wurde mit 50 Hertz in einer Wheatstone'schen Brückenschaltung an den gleichen Preßkörpern gemessen, die auch zur Bestimmung des DS-Verhaltens dienten. Als Nullinstrument wurde ein Niederfrequenz-Verstärker mit Lautsprecher verwandt. Die Bezugswiderstände waren keramische Widerstände von $2 \cdot 10^7$, $2 \cdot 10^6$ und $2 \cdot 10^5$ Ohm. Die zu messenden Proben befanden sich in dem schon erwähnten Druckerweichungssofen zum Leitz-Erhitzungsmikroskop freischwebend zwischen zwei etwa 2 mm dicken Ni-Elektroden mit Platindrähten zur Stromzuführung. Ein Anpreßdruck von 8,5 kg/cm² war nötig, um störende Übergangswiderstände in dem Preßling selbst und an den Berührungsflächen zu den Elektroden hin zu vermeiden. Nach den Versuchen waren die anfangs blanken Ni-Elektroden von einer gleichmäßig dicken Schicht von Nickeloxyd überzogen, welche die Probe und die Elektrode fest verband. Es konnte nachgewiesen werden, daß die sprunghafte Erniedrigung des Widerstandes bei etwa 980° C mit der Bildung dieser Oxydschicht nicht in Zusammenhang steht. Außerdem wurden die Meßwerte unter Berücksichtigung der durch die DS-Messungen belegten Schwindung des Probekörpers in Stromrichtung und quer dazu umgerechnet — die Abweichungen liegen innerhalb der Zeichengenauigkeit. Auf Grund gewisser technischer Unvollkommenheiten der Apparatur traten manchmal Fehlanzeigen auf, die zu Abweichungen von dem geraden Verlauf der Meßkurve führten (siehe Bild 4 bei 910 und 920° C). Derartige Abweichungen waren jedoch im Gegensatz zu der sprunghaften Erniedrigung des Widerstandes bei etwa 980° C nie reproduzierbar.

7.3 Struktureller Aufbau des Metakaolinitis

Auf Grund der im vorigen Abschnitt dargelegten experimentellen Befunde kann man einige Aussagen über die „Struktur“ des Metakaolinitis machen, die sich in den folgenden zwei Punkten zusammenfassen lassen.

1. Aus der Tatsache, daß das Volumen des Kaolinitis sich bei der Entwässerung kaum verkleinert, kann man folgern, daß die entwässerten Schichtpakete des Metakaolinitis den ursprünglich im Kaolinit eingehaltenen gegenseitigen Abstand etwa einhalten, obwohl durch den Austritt des Wassers ein erheblicher Raum zwischen ihnen frei geworden ist.
2. Aus der Tatsache, daß bei 950 bis 1000° C eine Volumenverringerung sowie eine sprunghafte Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit eintritt, kann man folgern, daß sich bei dieser Temperatur die entwässerten Schichtpakete gegenseitig nähern, daß also der freie Raum zwischen den entwässerten Schichtpaketen geringer wird.

Man muß sich also den Metakaolinit als eine Aufeinanderfolge von Schichten vorstellen, die nicht dicht gepackt sind, sondern in einem größeren Abstand aufeinanderfolgen. Mit anderen Worten, die entwässerten Schichtpakete des Metakaolinitis bauen ein Raumgerüst auf, welches sich wegen der freien Zwischenräume zwischen den einzelnen Schichten im Zustand eines labilen Gleichgewichts befindet. Daß ein solcher Zustand überhaupt beständig ist, kann man dadurch erklären, daß die einzelnen Schichten bei der Entwässerung leicht verkanten und sich somit gegenseitig abstützen.

Einige experimentelle Befunde seien zur Stützung dieser Annahme angeführt: nach Brindley und Nakahira (1959) liefern Dreh- und Schwenkaufnahmen von entwässerten Kaoliniteinkristallen um die Normale zur Schichtebene eine völlig diffuse Streuung. Dies bedeutet aber, daß in Richtung der c-Achse die Periodizität des Kaolinitkristalls bei der Entwässerung verloren gegangen ist; man darf aber daraus nicht den Schluß ziehen, daß das Gitter zusammengestürzt sei. Dreh- und Schwenkaufnahmen um die a- oder b-Achse ergeben dagegen deutliche Reflexe, womit bewiesen ist, daß der Zusammenhalt der Schichten in der Schichtebene durch die Entwässerung nicht zerstört wird, was mit den experimentellen Befunden von Tschewschili, Büssem und Weyl (1939) und von Eitel und Kedesdy (1943) in Einklang steht. Die SiO_4 -Tetraederschicht, die ja als das tragende Gerüst der Kaolinitischichtpakete anzusehen ist, überdauert nicht nur die Abspaltung der OH-Gruppen, ohne daß ihr Zusammenhalt zerstört wird, sondern sogar auch die Ablösung der gesamten Oktaederschicht. Löst man nach Vernadsky (1923) die Al_2O_3 -Komponente chemisch heraus, so bleibt die SiO_2 -Komponente in Form von weißglänzenden Schuppen zurück, die nach B. Bartocha (1957) weitgehend der 2-dimensionalen, sog. lepidoiden Kieselsäure von H. Kautsky und Mitarbeitern (1958) entspricht.

Aus den DS-Messungen sowie aus den Messungen der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes können wir den Schluß ziehen, daß der exotherme Effekt des Kaolinitis zwischen 950 und 1000° C in einem engen Zusammenhang mit dem Zusammenklappen des oben beschriebenen labilen Raumgerüsts steht. Der große Energiegehalt dieser Reaktion wird sofort verständlich, wenn man sich vor Augen hält, daß der Metakaolinit wegen der freien Zwischenräume zwischen den einzelnen entwässerten Schichtpaketen eine Phase sehr großer innerer Energie darstellt. Bei dem Zusammenklappen des Raumgerüsts wird diese Energie plötzlich frei. Wie wir im folgenden Abschnitt sehen werden, kann man diese Energie größenordnungsmäßig berechnen, wenn man sie als „Oberflächenenergie“ der bei der Entwässerung entstandenen „inneren Oberflächen“ auffaßt.

In Bild 5 ist versucht worden, die Struktur des Kaolinitis (oben), die des Metakaolinitis (Mitte) und die des bei der exothermen Reaktion zwischen 950 und 1000° C entstehenden Reaktionsproduktes (unten) darzustellen.

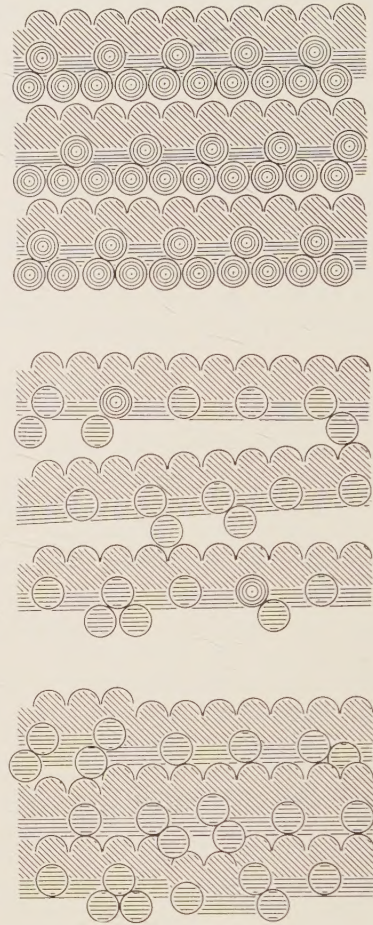


Bild 5. Halbschematische Darstellung der thermischen Reaktionen des Kaolinitis (Erklärung s. Text).

Die schräg schraffierten Teile sollen die Tetraederschicht andeuten, die waagrecht schraffierten die Oktaederschicht, in der auch die durch konzentrische Kreise angedeuteten OH-Gruppen sitzen. Von der oben dargestellten Struktur des Kaolinitis kann man die des Metakaolinitis dadurch ableiten, daß man, ohne den Abstand der Schichtpakete wesentlich zu verändern, die OH-Gruppen aus dem Gitter entfernt, wobei das Sauerstoffion jeder zweiten OH-Gruppe zurückbleibt (schraffierte Kreise). Durch Verkantungen stützen sich die entwässerten Schichtpakete gegenseitig ab. Auf die noch vereinzelt im Metakaolinit vorhandenen und in Bild 5 (Mitte) angedeuteten OH-Gruppen werden wir später noch zu sprechen kommen. Bei dem Reaktionsprodukt, Bild 5 unten, handelt es sich um die dicht gepackten Bruchstücke der ehemaligen Schichtpakete. Auf die Struktur dieses Reaktionsproduktes werden wir ebenfalls später noch zu sprechen kommen.

8. Erläuterung der Begriffe „Metaphase“ und „Reaktion des aktiven Zustandes“

Eitel und Mitarbeiter (1943) benutzten für die Entwässerungsprodukte von Kaolinit und Halloysit die allgemeine Bezeichnung „Metaphase“. Dieser Begriff soll hier übernommen und auf die Entwässe-

rungsprodukte aller Substanzen angewandt werden, deren Bausteine nach der Abspaltung flüchtiger Bestandteile aus dem Kristallgitter ein labiles Raumgerüst in der oben am Beispiel des Metakaolinitis skizzierten Art aufbauen können. Im Falle des Metakaolinitis haben wir gesehen, daß der Schichtabstand der entwässerten Schichtpakete etwa der gleiche ist, wie der der nichtentwässerten. Allgemein gesagt, ist er größer als es einer dichtgepackten Aufeinanderfolge der entwässerten Schichtpakete entsprechen würde, da ja zwischen den Schichtpaketen der vorher von den OH-Gruppen eingenommene Raum freigeworden ist. Wir haben dieses Entwässerungsprodukt anschaulich als „labiles Raumgerüst“ bezeichnet und als typisches Kennzeichen einer „Metaphase“ erkannt.

Eine solche Metaphase ist im allgemeinen röntgenamorph bzw. zeigt nur noch Reste der ursprünglichen kristallinen Struktur.

Der Zusammensturz des labilen Raumgerüsts, der beim Metakaolinit bei etwa 950°C einsetzt und auf den die exotherme Reaktion zwischen 950 und 1000°C zurückgeführt wird, stellt einen besonderen Reaktionstyp dar. Wir werden bei der Besprechung des Reaktionsproduktes ausführlich auf diese Frage zurückkommen. Es sei jedoch schon an dieser Stelle vermerkt, daß der oben beschriebene Vorgang des Gerüstzusammensturzes nicht mit einer chemischen Reaktion gleichgesetzt werden kann, aber daß er auch nicht mit dem Vorgang einer Sammelkristallisation oder einer Umkristallisation unmittelbar vergleichbar ist. Um die Sonderstellung dieser Reaktion herauszustellen, werden wir sie im folgenden mit einem besonderen Namen belegen und als „Reaktion des aktiven Zustandes“ bezeichnen.

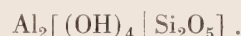
9. Theoretische Berechnung des Energieinhaltes der Reaktion

Wenn die Auffassung richtig ist, daß der Metakaolinit eine Metaphase in dem oben beschriebenen Sinne ist und daß die exotherme Reaktion zwischen 950 und 1000°C das Zusammenklappen dieser Metaphase anzeigt, dann sollte nach dieser Vorstellung die ungewöhnlich große Energie dieser Reaktion erklärbar sein.

Wegen der freien Zwischenräume zwischen den einzelnen Schichten — insgesamt dürften diese Zwischenräume etwa 20 % des Volumens betragen — stellt der Metakaolinit eine sehr energiereiche Phase dar. Die innere Energie kann man einfach als Oberflächenenergie der bei der Entwässerung entstandenen „inneren Oberflächen“ auffassen. Sie wird gewonnen, wenn das Gitter zusammenklappt. Bei Kenntnis der „inneren Gesamtoberfläche“ und des pro Flächeneinheit gewonnenen Energiebetrages muß sich die Energie dieses Vorgangs berechnen lassen. Dabei ist jedoch ein wichtiger Punkt zu beachten: der Begriff „innere Oberfläche“, wie er in diesem Zusammenhang gebraucht wird, bedeutet nicht, daß es sich um eine der Messung z. B. durch Gasadsorption nach der BET-Methode zugängliche Oberfläche handelt. Wie in Bild 5 angedeutet, beträgt der Abstand zwischen den entwässerten Schichtpaketen größenordnungsmäßig ein Atomdurchmesser oder weniger, so daß die zur Messung verwandten Gasmoleküle nicht zwischen die Schichten eindringen können. Auf Grund des geringen gegenseitigen Abstandes wird auch der Begriff „Oberflächenspannung“ hier mit ganz speziellen Einschränkungen be-

nutzt, auf die noch ausführlicher eingegangen werden wird.

Die „innere Oberfläche“ pro Gramm Kaolinit läßt sich ohne Schwierigkeiten berechnen. Die Elementarzelle des Kaolinitis enthält zwei Formeleinheiten:



$\frac{2}{3}$ der OH-Gruppen bedecken in 2-dimensionaler Schicht eine Fläche von:

$$a_0 \cdot b_0 = 45,75 \text{ \AA}^2.$$

Pro Elementarzelle wird also eine „Oberfläche“ frei von insgesamt

$$2 a_0 \cdot b_0 = 91,5 \text{ \AA}^2.$$

Entsprechend der oben angegebenen Formel sind 1 Mol Kaolinit = 258 g. 1 Mol entsprechen $\frac{1}{2} N_L$ Elementarzellen (N_L = Loschmidt'sche Zahl). Die gesamte „innere Oberfläche“ Q beträgt demnach:

$$Q = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 2 \cdot 45,75}{2 \cdot 258} \text{ \AA}^2/\text{g} = 10,7 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{g}.$$

Während es relativ einfach ist, den theoretischen Wert für die bei der Entwässerung gemäß unserer Modellvorstellung freiwerdende „innere Oberfläche“ zu berechnen, stößt man bei der Angabe des pro Flächeneinheit einzusetzenden Wertes für die „Oberflächenenergie“ auf grundsätzliche Schwierigkeiten. Der einzige Wert, der zur Verfügung steht, ist der bei Zimmertemperatur gemessene Wert der Oberflächenspannung. E. Wieberg (1955) gibt für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 560 erg/cm² an, SiO₂ liefert etwa den gleichen Wert.

Die Oberflächenspannung ist bekanntlich definiert als die Energie, die man aufwenden muß, um 1 cm² neuer Oberfläche zu schaffen. Selbstverständlich gilt auch die Umkehrung: die Oberflächenspannung ist die Energie, die frei wird, wenn sich zwei Oberflächen von je $\frac{1}{2}$ cm² aus dem „Unendlichen“ bis auf einen Minimalabstand nähern, der gleich dem Gitterabstand in dieser Richtung ist. Dabei sind jedoch zwei wichtige Punkte zu beachten:

1. Die Ausgangslage der sich gegenseitig nähernden „Oberflächen“ befindet sich im Falle der Schichtpakete des Metakaolinitis nicht im Unendlichen, sondern noch im Bereich atomarer Anziehungskräfte. Man begeht sicher einen erheblichen Fehler, wenn man den vollen Betrag der Oberflächenspannung in die Rechnung einsetzt. Der berechnete Wert liegt dann höher als der wahre Wert.
2. Die Oberflächenspannung z. B. von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist bei Zimmertemperatur gemessen worden, nicht aber bei 1000°C. Inwieweit diese Tatsache für die modellmäßige Berechnung der Energie des exothermen Effekts von Bedeutung ist, läßt sich schwer sagen. Da die Oberflächenspannung mit steigender Temperatur abnimmt, ist anzunehmen, daß dadurch der unter 1. aufgeführte Fehler teilweise kompensiert wird.

Die modellgemäße Berechnung der bei dem Zusammenklappen des labilen Raumgerüsts der Metaphase frei werdenden Energie ergibt sich zu

$$E = 560 \cdot 10,7 \cdot 10^6 \text{ erg/g} = 144 \text{ cal/g} .$$

Der berechnete Wert liegt also, wie erwartet, wesentlich höher als die experimentell gefundenen Werte. Van der Marel gibt 41 cal/g (Mittelwert aus drei gut kristallisierten Kaolinitproben) an, während Shvetsow und Gevorkyan 58 cal/g gemessen haben.

Der theoretische Wert von 144 cal/g erniedrigt sich noch etwas wegen der Feinkörnigkeit des Kaolinitpulvers. Nach H. Kirsch und W. Pruss (1958) beträgt die „äußere Oberfläche“ etwa 25 m²/g, nach A. Heydemann (1959) etwa 60 m²/g. Verglichen mit der „inneren Oberfläche“ ist die „äußere Oberfläche“ nur gering. Als korrigierter theoretischer Wert dürften etwa 130 bis 140 cal/g anzunehmen sein. Obwohl dieser Wert um den Faktor 2 bis 3 größer ist als die experimentell gefundenen Werte, liegt er in der gleichen Größenordnung. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ist unter Berücksichtigung dessen, was oben unter 1. und 2. gesagt wurde, erheblich besser, als man nach der bisherigen Deutung des exothermen Effekts des Kaolinit erwarten konnte. Will man nämlich diese Reaktion als Kristallisationsvorgang etwa im Sinne der schon erwähnten „theory of nucleation“ erklären, dann muß man sich vor Augen halten, daß bei dem exothermen Effekt oberhalb 1200°C, bei dem 40% Mullit kristallisieren, nur 8 bis 12 cal/g frei werden. Die Bildungswärme einer nicht nachweisbaren Menge von Kristallkeimen muß demnach mindestens um eine Größenordnung kleiner sein als die tatsächlich gemessene Reaktionswärme des exothermen Effekts zwischen 950 und 1000°C.

10. Erklärung der Abhängigkeit der Intensität der Reaktion und der Reaktionstemperatur vom Kristallisationsgrad sowie von Fremd Beimengungen und Verunreinigungen

Für die Richtigkeit der Auffassung, daß der Metakaolinit als Metaphase und die exotherme Reaktion zwischen 950 und 1000°C als „Reaktion des aktiven Zustandes“ zu deuten sind, sprechen noch eine Reihe anderer Faktoren.

So kann zum Beispiel die schon erwähnte Verminderung der Intensität des exothermen Ausschlags durch geringeren Kristallisationsgrad sowie durch Verunreinigungen leicht erklärt werden, wenn man sich vor Augen hält, daß jeder Baufehler des Kristallgitters und jedes eingelagerte Fremdion eine lokale Störung darstellt, die zur Folge hat, daß an dieser Stelle das labile Raumgerüst der entwässerten Schichtpakete schon bei niedrigerer Temperatur zum Einsturz kommt, bzw. sich bei der Wasserabspaltung gar nicht erst ausbilden kann. Dadurch geht „innere Oberfläche“ schon bei niedrigerer Temperatur verloren, wodurch die Intensität der exothermen Reaktion verringert wird. Während man nach der bisherigen Auffassung erwarten sollte, daß ein Zusatz von Na, K oder ähnlichen „Flußmitteln“ die Reaktionstemperatur erniedrigt, weil dank der höheren Ionenbeweglichkeit eine Kristallisation zu γ -Al₂O₃ oder zu Mullit schon bei niedrigerer Temperatur eintreten kann, ist nach der neuen Auffassung eine solche Erniedrigung der Reaktionstemperatur gar nicht zu erwarten. Der Zusammensturz der von den Störungen durch Baufehler oder Fremdionen nicht beeinflussten Gebiete des Raumgerüsts vollzieht sich stets bei der gleichen Temperatur, wie experimentell festgestellt worden ist.

Weil schon geringe Mengen an K₂O oder anderen Verunreinigungen genügen, um bei Temperaturen erheblich unterhalb 950°C — besonders bei relativ langer Einwirkungsdauer — das Gitter teilweise oder völlig zum Einsturz zu bringen, ergeben die Dichtemessungen von Rieke und Mauve (1942) keine brauch-

baren Werte. Es ist anzunehmen, daß bei einem K₂O-Gehalt von 1,3% der von Rieke und Mauve untersuchte Zettlitzer Kaolin nach 12stündigem Erhitzen auf beispielsweise 800°C nicht mehr als Metakaolinit in dem hier verwandten Sinne vorlag, sondern schon weitgehend in ein dichter gepacktes Reaktionsprodukt übergegangen ist. Bei kürzerer Erhitzungsdauer sind, wie Gruver, Henry und Hey (1949) zeigten, größere Mengen an Flußmittelzusatz nötig, um ähnlich starke Veränderungen der Metaphase zu erhalten. Ist der Verteilungsgrad der Verunreinigung sehr hoch, dann reicht eine relativ geringe Menge aus, um bei relativ kurzer Einwirkungsdauer der erhöhten Temperatur die Metaphase völlig zu zerstören. Dies trifft wahrscheinlich für den schon erwähnten „Monothermit“ zu, einen Kaolinit, der nach Angaben russischer Forscher 1 bis 2% K₂O enthält.

11. Zusammenhang zwischen dem endothermen Effekt bei 920°C und dem exothermen Effekt bei 950 bis 1000°C

Wie schon oben vermerkt, ist nach Untersuchungen von Stone (1952) eine deutliche Erniedrigung der Reaktionstemperatur des exothermen Effekts bei Erhöhung des Wasserdampfpartialdruckes zu beobachten. Um diesen eigentümlichen Zusammenhang erklären zu können, müssen wir auf den in der DTA-Kurve des Kaolinit unmittelbar vor dem großen exothermen Effekt zwischen 920 und 950°C auftretenden, kleinen endothermen Effekt zu sprechen kommen.

Oft wird angenommen, daß zwischen 400 und 600°C alle OH-Gruppen aus dem Kristallgitter des Kaolinit austreten. Jedoch ist schon von Rieke (1911) die Beobachtung gemacht worden, daß der Metakaolinit noch weit oberhalb dieser Temperaturen Wasser, wenn auch nur in geringen Mengen, abspaltet. Zahlreiche Autoren haben dies bestätigt: Geilmann, Klemm und Meisel (1932), Zvanut und Wood (1937), Weiser, Milligan und Mills (1948), H. H. Murray (1954) und Vaughan (1958).

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit haben G. Kulbicki und R. E. Grim (1959) nach einem neuen Verfahren (water absorption) die Wasserabgabe bis zu Temperaturen oberhalb 900°C bei Kaolinit und Halloysit direkt nachweisen können. Ähnliche Beobachtungen haben O. Hahn und V. Senftner (1934), G. Hüttig (1934), G. Hüttig, E. Zeidler und E. Franz (1937), H. Saalfeld (1958) und Stubičan (1959) an Aluminiumoxyden gemacht, die aus Aluminiumhydroxyden durch Erhitzen gewonnen wurden. Auch Kautsky (1959) fand, daß 2-dimensionale Kieselsäure [Kautsky und Irnich (1958) und Kautsky und Pfleger (1958)] erst durch Erhitzen auf etwa 1000°C völlig wasserfrei erhalten werden kann.

Grim und Bradley (1948) vermuten, daß ein enger Zusammenhang zwischen dem oberhalb 600°C noch im Metakaolinit verbleibenden Wasserrest und dem kleinen endothermen Effekt zwischen 920 und 950°C besteht. Dieser ist zuerst von Grim (1947) beobachtet worden und tritt nur in den DTA-Kurven von gutkristallisierten Kaolinitproben auf, wie inzwischen auch Glass (1954) bestätigt hat.

Wenn die Vermutung von Grim und Bradley (1948) zutrifft, daß der kleine endotherme Effekt zwischen 920 und 950°C auf die Abspaltung letzter Wasserreste zurückzuführen ist, die bis zu diesen hohen Temperaturen im Metakaolinit verbleiben, dann sollte irgendein Einfluß des Wasserdampfpartialdruckes auf die Lage dieser Reaktion zu verzeichnen sein. Eine solche Abhängigkeit der Reaktionstemperatur von dem Wasserdampfpartialdruck ist an dem kleinen endothermen Effekt zwischen 920 und 950°C noch nicht untersucht worden, da dieser Effekt nur relativ selten und

nur unter besonders günstigen Versuchsbedingungen beobachtet worden ist. Es ist aber seit der Arbeit von Stone (1952) bekannt, daß der große exotherme Effekt zwischen 950 und 1000°C eine solche Abhängigkeit aufweist. Man darf daher annehmen, daß ein enger funktioneller Zusammenhang zwischen dem kleinen endothermen Effekt — Abspaltung letzter Wasserreste — und dem großen exothermen Effekt — Zusammenklappen des Gitters der Metaphase — besteht. Die gleiche Auffassung vertreten Grim (1953) und in neuester Zeit Stubičan (1959).

Allein die Tatsache, daß im Gegensatz zu der Forderung der Gibbs-van't Hoff'schen Gleichung die Reaktionstemperatur des exothermen Effekts durch eine Erhöhung des Wasserdampfpartialdruckes nicht erhöht, sondern erniedrigt wird, zeigt, daß sich hier ein grundsätzlich anderer Vorgang abspielen muß als der, der bei der Abspaltung der OH-Gruppen in dem Temperaturbereich von 400 bis 600°C verwirklicht ist, wo die Gibbs-van't Hoff'sche Gleichung gilt.

Es scheint zum heutigen Zeitpunkt noch verfrüht, eine Deutung des vermutlichen Zusammenhangs zwischen der Abspaltung der letzten Wasserreste und dem Zusammenklappen des Gitters der Metaphase zu geben. Wahrscheinlich spielen geringe Mengen von OH-Gruppen, die in dem Temperaturbereich zwischen 400 und 600°C nicht abgegeben wurden — sie sind in Bild 5, Mitte, angedeutet — eine wichtige Rolle. Es ist geplant, darüber in einer späteren Arbeit zu berichten.

12. Al-Si-Spinell

Kurz vor der Fertigstellung der vorliegenden Arbeit ist eine Veröffentlichung von Brindley und Nakahira (1958, 1959) erschienen, die der Untersuchung des Reaktionsproduktes, das oberhalb 950°C aus dem Metakaolinit entsteht, gewidmet ist. An Hand von Einkristallaufnahmen konnten Brindley und Nakahira zeigen, daß aus dem Metakaolinit oberhalb 950°C eine Spinellphase entsteht. Dieser Al-Si-Spinell ist streng nach dem ehemaligen Kaolinitkristall geordnet, und zwar entspricht die ehemalige (001)-Ebene des Kaolinites der dichtgepackten (111)-Ebene des Spinells. Aus der b-Achse des Kaolinites wird die [110]-Richtung des Spinells. Der Fehlordnungsgrad der kubischen Phase ist hoch, wie aus den recht diffusen Reflexen geschlossen werden kann. Zwischen 1000 und 1050°C beginnt die Spinellphase sich langsam in Mullit plus Cristobalit umzuwandeln.

Das Ergebnis der Untersuchungen von Brindley und Nakahira widerspricht nicht den oben dargestellten Überlegungen von dem Ablauf der Reaktion des aktiven Zustandes. Bei dem Übergang der locker gepackten Metaphase in eine dichtere Packungsweise entsteht ein Reaktionsprodukt, das nach Brindley und Nakahira kubische Symmetrie besitzt. Diese Spinellphase kann nur aus dem Metakaolinit, nicht aber aus einer Mischung der Komponente SiO_2 und Al_2O_3 (auch nicht in Gelform) erhalten werden. In Bild 6 (unten) ist diese Spinellphase schematisch dargestellt.

Während Brindley und Nakahira in der Entstehung des Al-Si-Spinells die Ursache der Reaktion des Kaolinites zwischen 950 und 1000°C vermuten, geht aus der vorliegenden Untersuchung hervor, daß die Bildung eines spinellähnlichen Reaktionsproduktes nicht als die Ursache, sondern als die Folge der Reaktion des aktiven Zustandes anzusehen ist.

Die Ergebnisse von Brindley und Nakahira ergänzen in sehr glücklicher Weise die hier dargestellten Überlegungen über den Reaktionsmechanismus. Der Al-Si-Spinell ist ein Spezialfall der Neuorientierung aus dem aktiven Zustand des Metakaolinites heraus, doch gibt es auch andere Fälle, wie in dem folgenden Kapitel über Antigorit und Cronstedtit gezeigt wird.

13. Die thermischen Reaktionen von Antigorit und Cronstedtit

Vergleicht man die DTA-Kurven des Mg-Analogons zum Kaolinit, des Antigorits, mit denen des Kaolinites, so stellt man eine weitgehende Ähnlichkeit fest. Der wichtigste Unterschied besteht darin, daß der große exotherme Effekt des Antigorits zwischen 800 und 850°C liegt, also bei einer um rd. 150°C niedrigeren Temperatur als beim Kaolinit. Da sich andererseits der endotherme Ausschlag in der DTA-Kurve des Antigorits meist bis 800°C erstreckt, ist der Temperaturbereich, in dem eine dem Metakaolinit entsprechende Phase auftreten könnte, sehr eingeschränkt. So kann der Fall eintreten, daß der exotherme Effekt ganz oder teilweise in den endothermen Effekt „hineinrutscht“. Durch diese Überlagerung wird die Intensität des endothermen Effekts gemindert.

In der Tat haben S. Caillière und S. Hénin (1947) beobachtet, daß der endotherme Effekt um so intensiver auftritt, je schärfer der große exotherme Effekt ist. Die geringste Intensität des endothermen Effekts war dann zu verzeichnen, wenn kein exothermer Effekt auftrat. Diese Beobachtung wird von den genannten Autoren ohne Versuch einer Deutung, ja sogar mit großer Skepsis berichtet, da sie nach der damals gültigen Vorstellung von dem Reaktionsablauf in einem solchen Entwässerungsprozeß unerklärlich schien.

Eine DTA-Kurve ohne großen exothermen Effekt liefert der Cronstedtit. Da R. F. Youell (1959) aber oberhalb des endothermen Effekts zwischen 500 und 700°C einen dem Al-Si-Spinell entsprechenden Fe-Si-Spinell nachweisen konnte, ist anzunehmen, daß die Cronstedtitentwässerung insofern analog zu der des Kaolinites verläuft, als die entstehenden Reaktionsprodukte ähnlich sind, obwohl die beim Kaolinit durch ein breites Temperaturintervall getrennten Reaktionen: (1) Entwässerung und (2) Gitterzusammensturz beim Cronstedtit miteinander verschmelzen.

14. Das Auftreten von Metaphasen bei verschiedenen Formen des Aluminiumoxydes

Unter bestimmten Entwässerungsbedingungen kann man aus dem Hydrargillit, $\text{Al}(\text{OH})_3$, eine röntgenamorphe Phase des Al_2O_3 erhalten. Sie geht bei etwa 800°C unter erheblicher Wärmeentwicklung in eine dichtgepackte kristalline Phase kubischer Symmetrie über, deren Fehlordnungsgrad allerdings hoch ist. Ein ähnliches Produkt erhält man bei der Entwässerung von kristallwasserhaltigem Aluminiumchlorid, nur ist in diesem Falle die bei 800°C auftretende exotherme Reaktion wesentlich intensiver als bei dem aus Hydrargillit entstandenen röntgenamorphen Al_2O_3 .

Über das Auftreten von Metaphasen bei Al_2O_3 wird in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Bei den thermischen Reaktionen verschiedener anderer Oxyde und Mischoxyde treten Erscheinungen auf, die durchaus als mögliche Folgen von Reaktionen des aktiven Zustandes gedeutet werden können. Einen be-

sonders interessanten Fall stellen Mischgele aus Beryllium- und Eisenhydroxyden dar. In der DTA-Kurve dieser Mischgele tritt (wie bei den Aluminiumhydroxyd-Kieselsäure-Mischgelen) ein scharfer exothermer Effekt auf, der dem des Kaolinitis durchaus ähnlich ist. Da nach G. Hüttig, D. Zinker und H. Kittel (1943) keine Verbindungsbildung zwischen den Komponenten BeO und Fe_2O_3 bekannt ist, kann dieser exotherme Effekt nicht auf einen Kristallisationsvorgang zurückgeführt werden. Bei der vorliegenden Reaktion dürfte es sich also mit größter Wahrscheinlichkeit um eine Reaktion des aktiven Zustandes handeln. Es scheint so zu sein, daß dieser in der hier vorgelegten Arbeit beschriebene Reaktionsmechanismus von recht allgemeiner Bedeutung ist.

Eingegangen am 2.11.1959.

Literatur

- F. Asselmeyer, Z. angew. Phys. **1** (1948), 26–35.
 C. J. W. Baker, D. A. Holdridge und H. M. Richardson 1951 s. Mackenzie.
 B. Bartocha, Diss. Silizium-chem. Inst. Universität Marburg 1957.
 Beljankins, K. S. Jewstropjew und N. A. Toropow 1958.
 G. W. Brindley, Vortragsref. Ber. DKG **36** (1959), 163.
 G. W. Brindley und K. Hunter, Miner. Mag. **30** (1955), 574–584.
 G. W. Brindley und M. Nakahira, Nature **181** (1958), 1333–1334.
 G. W. Brindley und M. Nakahira, J. Amer. Ceram. Soc. **42** (1959), 311–324.
 G. W. Brindley und M. Nakahira, Miner. Mag. **31** (1958), 781–786.
 S. Caillière und S. Hénin, Ann. agron. Paris **17** (1947), 23–72.
 A. R. Carthew, Amer. Mineral. **40** (1955), 107–117.
 Y.-L. Chang, a) Sci. Sinica **6** (1957), 501–542; b) 543 bis 567.
 F. W. Clarke, Geol. Surv. Bull. **1895**, 125.
 E. B. Colegrave und G. R. Rigby, Trans. Brit. Ceram. Soc. **51** (1952), 355–467.
 J. E. Comeforo, R. B. Fischer und W. F. Bradley, J. Amer. Ceram. Soc. **31** (1948), 254.
 J. H. De Boer, Angew. Chem. **70** (1958), 383–389.
 J. H. De Boer und G. M. M. Houben, Proc. Int. Symp. React. Solids, Madrid, 1952, 237.
 W. De Keyser, Ber. DKG **21** (1940), 30–51.
 W. Eitel und H. Kedesdy, Abh. Preuss. Akad. Wiss. math.-naturwiss. Kl. **5**, 1943, 13–45.
 W. Eitel und O. E. Radczewski, dito Kl. **5**, 5–11.
 F. H. Freund, Leitz-Mitt. **1** (1960), 4, 117–120.
 W. Geilmann, W. Klemm und K. Meisel, Naturwiss. **20** (1932), 639.
 H. D. Glass, Amer. Mineral. **39** (1954), 193–207.
 R. E. Grim, Amer. Mineral. **32** (1947), 493.
 R. E. Grim, Clay mineralogy, New York, 1953.
 R. E. Grim und W. F. Bradley, Amer. Mineral. **33** (1948), 50.
 R. W. Grimshaw, E. Heaton und A. L. Roberts, Trans. Brit. Ceram. Soc. **44** (1945), 76–92.
 R. M. Gruver, E. C. Henry und H. Hey, Amer. Mineral. **34** (1949), 869–873.
 O. Hahn und V. Senftner, Z. phys. Chem. **A 170** (1934), 191.
 A. Heydemann, Geochim. et Cosmochim. Acta **15** (1959), 305–329.
 G. Hüttig, Kolloid-Beih. **39** (1934), 277.
 G. Hüttig, E. Zeidler und E. Franz, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937), 104.
 G. Hüttig, D. Zinker und H. Kittel, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **40** (1934), 306.
 J. F. Hyslop, Trans. Brit. Ceram. Soc. **43** (1944), 49.
 R. H. Insley und R. H. Ewell, J. Res. Nat. Bur. Stand. **14** (1935), 615.
 R. S. Jagitsch, S.-B. Akad. Wiss. Wien. math.-phys. Kl. **145** (1936), 226.
 M. I. Jellinek und I. Fankuchen, Ind. Engng. Chem. **41** (1949), 2259–2265.
 K. S. Jewstropjew und N. A. Toropow, Silikat-chemie, Wiesbaden-Berlin, 1958.
 W. D. Johns, Ph. D. Thesis, University Illinois, 1952.
 W. D. Johns, Miner. Mag. **30** (1953), 186–198.
 A. M. Kalinina und E. A. Porai-Koshits, Dokl. Akad. Nauk SSSR **114** (1957), 365–368.
 H. Kautsky, private Mitteilung, 1959.
 H. Kautsky und R. Irnich, Z. anorg. allg. Chem. **295** (1958), 193–205.
 H. Kautsky und H. Pfleger, Z. anorg. allg. Chem. **295** (1958), 206–217.
 H. Kirsch und W. Pruss, Naturwiss. **45** (1958), 8.
 J. M. Knote, Trans. Amer. Ceram. Soc. **12** (1910), 217 bis 267.
 G. Kulbicky und R. E. Grim, Miner. Mag. **32** (1959), 53–62.
 H. Le Chatelier, Bull. Soc. Franç. Minér. **10** (1887), 204–211.
 H. Lehmann, TIZ-Zbl., 1. Beih., 1953.
 Y. Letort, Congrès Int. Céram. Paris, 1952.
 R. C. Mackenzie, DTA investigations of clays, London, 1957.
 F. W. Meier, Sprechs. **75** (1940), 5–14.
 J. W. Mellor und A. S. Holdcroft, Pottery Gaz. **36** (1910) 680–686.
 J. W. Mellor und A. S. Holdcroft, Trans. Brit. Ceram. Soc. **10** (1910/11), 94.
 H. H. Murray, Amer. Mineral. **39** (1954), 97.
 R. E. Newnham und G. W. Brindley, Acta Cryst. **9** (1956), 759–764.
 R. E. Newnham und G. W. Brindley, Acta Cryst. **10** (1957), 88.
 R. Norin, Geol. Fören. i. Stockholm. Föhr **66** (1944), 15 bis 18.
 H. M. Richardson und F. G. Wilde, Trans. Brit. Ceram. Soc. **57** (1952), 387–400.
 R. Rieke, Sprechs. **44** (1911), 637–653.
 R. Rieke und L. Mauve, Ber. DKG **23** (1942), 119 bis 151.
 W. C. Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc. **49** (1891), 347.
 R. Roy, D. M. Roy und E. E. Francis, J. Amer. Ceram. Soc. **38** (1955), 198–205.
 H. Saalfeld, Fortschr. Min. **36** (1958), 72–73.
 H. Salmang, Die Keramik, Berlin, 1953, 73 ff.
 B. S. Shvetsov und Kh. O. Gevorkyan, J. appl. Chem. UdSSR **15** (1942), 302.
 W. J. Smothers und Y. Chiang, DTA, Chem. Publish. Co. New York, 1957.
 R. L. Stone, J. Amer. Ceram. Soc. **35** (1952), 93–97.
 I. N. Stranski und R. Kaischew, Phys. Z. **36** (1935), 393.
 W. Stubičan, Vortragsref. Miner. Soc. London, Notice **104**, 1959.
 V. Stubičan, Miner. Mag. **32** (1959), 38–52.
 H. C. Stumpf, A. S. Russell, J. W. Newcome und C. M. Tucker, Ind. Engng. Chem. **42** (1950), 1398–1403.
 R. Tertian, C. R. Acad. Sci. Paris **230** (1950), 1677 bis 1679.
 L. Tscheischwili, W. Büssem und W. Weyl, Ber. DKG **26** (1939), 249.
 H. W. Van der Marel, Amer. Mineral. **41** (1956), 222 bis 244.
 F. Vaughan, Trans. Brit. Ceram. Soc. **57** (1958), 38 bis 68.
 W. J. Vernadsky, Trans. Brit. Ceram. Soc. **22** (1923), 398.
 M. Vollmer, Kinetik der Phasenneubildungen, Leipzig 1939, 99 ff.
 H. B. Weiser, W. O. Milligan und G. A. Mills, J. Phys. Coll. Chem. **52** (1948), 942.
 R. R. West, Amer. Ceram. Soc. Bull. **37** (1958), 262–268.
 E. Wieberg, Lehrbuch Hollemann-Wieberg, Anorg. Chem., 1955, 3 a.
 J. Wiegmann und C. H. Horte, Z. anorg. allg. Chem. **286** (1956), 268–287.
 J. Wiegmann, C. H. Horte und M. Süker, Z. anorg. allg. Chem. **289** (1958), 146–148.
 R. F. Youell, Vortragsref., Ber. DKG **36** (1959), 163.
 F. J. Zvanut und L. J. Wood, J. Amer. Ceram. Soc. **20** (1937), 251–257.

Lebenslauf

Friedemann Friedrich Herrmann Freund, geboren am 18. Juli 1933 in Wetzlar als Sohn von Walter Freund, Kaufmann, und seiner Ehefrau Elisabeth Maria, geb. Zoellner. Staatsangehörigkeit deutsch, Konfession evangelisch.

Meine Jugend verbrachte ich in Wetzlar, wo ich von 1939 bis 1943 die Volksschule und ab Ostern 1943 bis Ostern 1951 das Oberrealgymnasium besuchte, das ich nach Abschluß der Obersekunda verließ, um für ein Jahr in die Privatschule „La Chataigneraie“ in Coppet (Schweiz) zu gehen. Von dort wechselte ich im September 1952 zum kantonalen Gymnasium zu Genf, Collège de Calvin, über, wo ich im Juni 1953 das „Certificat de Maturité“ erhielt.

Im Wintersemester 1953/54 begann ich das Studium der Chemie an der Justus-Liebig-Hochschule in Gießen, wechselte zum Sommersemester 1954 zunächst als Gasthörer zur Philipps-Universität Marburg über. Im Oktober 1954 legte ich an meinem ehemaligen Gymnasium in Wetzlar eine deutsche Sonderreifeprüfung ab, auf Grund derer ich ab Wintersemester 1954/55 voll immatrikuliert werden konnte. Die Diplom-Vorprüfung mit Hauptfach Mineralogie legte ich am Ende des Wintersemesters 1955/56 in Marburg ab.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten Becker, Dimroth, Döring, Flügge, Fritz, Hanle, Hellner, Hermann, Hock, Huster, Kautsky, Kockel, Kröllpfeifer, Kuhn, Mahr, Pfeil, Reidemeister, Rösch, Ullrich, Vogt, Walcher und Winkler.

